

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-46169

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 105/18			C 1 0 M 105/18	
C 0 9 K 5/04	Z A B		C 0 9 K 5/04	Z A B
C 1 0 M 107/24			C 1 0 M 107/24	
171/02			171/02	
// C 1 0 N 30:02				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-207391

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月6日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 永尾 智

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 半田 豊和

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 冷凍機用潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 冷媒としてのCO<sub>2</sub>雰囲気下で、潤滑性能及びシール性が高い冷凍機用潤滑油組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) CO<sub>2</sub>を主成分とする冷媒、及び (B) ポリオキシアルキレングリコール及びポリビニルエーテルから選ばれる少なくとも一種からなり、100℃における動粘度が5 c S t以上である基油、を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) CO<sub>2</sub>を主成分とする冷媒、及び (B) ポリオキシアリキレングリコール及びポリビニルエーテルから選ばれる少なくとも一種からなり、100℃における動粘度が5 cSt以上である基油、を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項2】 (B) 成分の基油がポリオキシアリキレングリコールである請求項1記載の冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項3】 ポリオキシアリキレングリコールの少なくとも一つの末端基がアルキル基である請求項2記載の冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項4】 ポリオキシアリキレングリコールの両末端基がアルキル基である請求項3記載の冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項5】 (B) 成分の基油の100℃における動粘度が10 cSt以上である請求項1記載の冷凍機用潤滑油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機用潤滑油組成物に関し、さらに詳しくは、CO<sub>2</sub>を主成分とする冷媒を用いた冷凍機用潤滑油組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、冷凍機、例えば圧縮機、凝縮器、膨張弁及び蒸発器からなる圧縮式冷凍サイクルには、冷媒としてジクロロジフルオロメタン(R-12)やクロロジフルオロメタン(R-22)等のフッ化炭化水素系のフロン化合物が用いられており、また、それと併用して多数の潤滑油が製造され使用されてきた。しかるに、従来冷媒として使用されてきたこのフロン化合物は、大気中に放出されたときに、オゾン層を破壊し、環境汚染問題を惹起する恐れがあると懸念されている。近時、その環境汚染対策の面から、その代替となりうる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)等のフッ化炭化水素(あるいは塩化フッ化炭化水素)の開発が進められ、既に、R-134aをはじめ、環境汚染の恐れが少なく、上記要求特性を満足しうる各種の所謂代替フロンが市場に出廻るようになって来ている。しかしながら、このようなフッ化炭化水素(あるいは塩化フッ化炭化水素)においても、地球温暖化能が高いなどの問題があり、近年このような問題のない自然系冷媒の使用等が考えられてきた。一方で、炭酸ガスは環境に対して無害であり、人に対する安全性という観点では優れたものであり、更に、①経済的な最適水準に近い圧力、②従来の冷媒に比べ、非常に小さい圧力比、③通常のオイルと機械の構造材料に対して優れた適合性、④いたる場所で簡単に入手可能、⑤回収不用、非常に安価である、などの利点を有しており、従来から冷凍機などの冷媒として通常使用されてきたものである。しかしながら、このよ

うな炭酸ガスを冷凍機の冷媒として用いた場合、冷凍機の潤滑油として、従来一般的に使用されている潤滑油で潤滑すると潤滑性に劣り、耐摩耗性が不十分となり、安定性に劣る等の結果となる。更に、炭酸ガスを用いた系では、R-134aなどを用いた系に比べ吐出圧が高く、この結果潤滑油の粘度が低下し、系のシール性が悪化するという問題も生じていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下でなし遂げられたものであり、冷媒としてのCO<sub>2</sub>雰囲気下で、潤滑性能及びシール性が高い冷凍機用潤滑油組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する冷凍機用潤滑油組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有する特定の種類の潤滑油からなる潤滑油組成物の使用によりその目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、

(A) CO<sub>2</sub>を主成分とする冷媒、及び (B) ポリオキシアリキレングリコール及びポリビニルエーテルから選ばれる少なくとも一種からなり、100℃における動粘度が5 cSt以上である基油、を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物を提供するものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の冷凍機用潤滑油組成物は、(A) CO<sub>2</sub>を主成分とする冷媒、及び (B) ポリオキシアリキレングリコール及びポリビニルエーテルから選ばれる少なくとも一種からなり、100℃における動粘度が5 cSt以上である基油、を含有することを特徴とするものである。本発明において用いられる(A)成分のCO<sub>2</sub>を主成分とする冷媒としては、CO<sub>2</sub>をそのまま使用する場合のほか、これを炭化水素、R-134a等のフッ化炭化水素(あるいは塩化フッ化炭化水素)、エーテルなどの冷媒等と混合したものも使用することができる。また、(B)成分の基油としては、ポリオキシアリキレングリコール及びポリビニルエーテルから選ばれる少なくとも一種からなるものが使用される。

【0006】ここで、使用されるポリオキシアリキレングリコールとしては、例えば一般式(I)



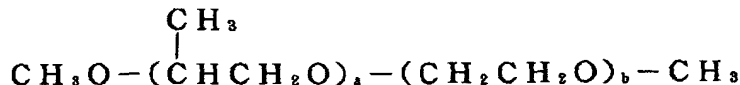
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアシル基又は結合部2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、R<sup>2</sup>は炭素数2~4のアルキレン基、R<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~10のアシル基、nは1~6の整数、mはm×nの平均値が6~80となる数を示す。)で表される化合物が挙げられる。上記一般式

(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキ

ル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

【0007】また、 $R^1$ 、 $R^2$ における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1~9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。 $R^1$ 及び $R^2$ が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、 $R^1$ と $R^2$ は同一であってもよいし、たがいに異なっているてもよい。さらに $n$ が2以上の場合は、1分子中の複数の $R^2$ は同一であってもよいし、異なっているてもよい。

【0008】 $R^1$ が結合部位2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。また、結合部位3~6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2~6である。本発明においては、上記 $R^1$ 及び $R^2$ は少なくとも一つがアルキル基、特に炭素数1~3のアルキル基であることが好ましく、とりわけメチル基であることが粘度特性の点から好ましい。更には、上記と同様の理由から $R^1$ 及び $R^2$  \* 40



【0014】(式中、 $a$ 及び $b$ は、それぞれ1以上で、かつそれらの合計が6~80となる数を示す。)で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテルが経済性及び効果の点で好適であり、また一般式

【0015】

【化3】

\*<sup>3</sup>の両方がアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。

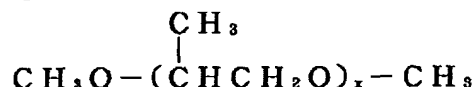
【0009】前記一般式(I)中の $R^2$ は炭素数2~4のアルキレン基であり、繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。とりわけ、オキシエチレン基(EO)とオキシプロピレン基(PO)を含む共重合体が好ましく、このような場合、焼付荷重、粘度特性の点からEO/(PO+EO)の値が0.1~0.8の範囲にあることが好ましく、また、吸湿性の点からはEO/(PO+EO)の値が0.3~0.6の範囲にあることが好ましい。

【0010】前記一般式(I)中の $n$ は1~6の整数で、 $R^1$ の結合部位の数に応じて定められる。例えば $R^1$ がアルキル基やアシル基の場合、 $n$ は1であり、 $R^1$ が結合部位2, 3, 4, 5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 $n$ はそれぞれ2, 3, 4, 5及び6となる。また、 $m$ は $m \times n$ の平均値が6~80となる数であり、 $m \times n$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない。前記一般式(I)で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が50モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下するので好ましくない。このようなポリアルキレングリコールとして

は、一般式

【0011】

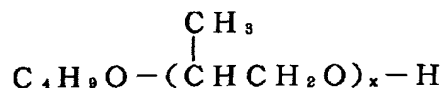
【化1】



【0012】(式中、 $x$ は6~80の数を示す。)で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、一般式

【0013】

【化2】



【0016】(式中、 $x$ は6~80の数を示す。)で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性等の点で好適である。なお、上記

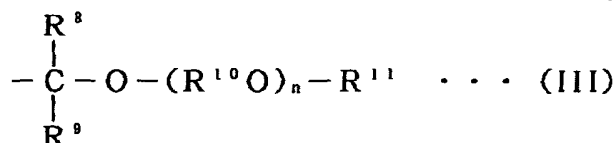
一般式 (I) で表されるポリアルキレングリコールについては、特開平2-305893号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができる。本発明においては、上記ポリオキシアルキレングリコールとして、一般式 (II)

【0017】

【化4】



\*



【0019】(R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価炭化水素基又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示し、R<sup>10</sup>は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示し、nは0～20の整数、R<sup>11</sup>は炭素数1～10の一価炭化水素を示す。)で表される基であり、R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>の少なくとも1つが一般式(III)で表される基である]で表される構成単位を少なくとも1個有するポリオキシアルキレングリコール誘導体を使用することができる。ここで、式中R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価炭化水素基または上記一般式(III)で表わされるものであるが、炭素数1～10の一価炭化水素基としては、炭素数6以下の一価炭化水素基を好ましく使用でき、特に炭素数3以下のアルキル基が最適である。

【0020】また一般式(III)において、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価炭化水素基または炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示すが、これらの中で炭素数3以下のアルキル基または炭素数6以下のアルコキシアルキル基が好ましい。R<sup>10</sup>は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示すが、好ましくは炭素数6以下のエチレン基及び置換エチレン基である。R<sup>11</sup>は炭素数1～10の一価炭化水素基を示すが、これらの中で炭素数6以下の炭化水素基が好ましく、炭素数3以下の炭化水素基が特に好ましい。なお、前述の一般式(II)におけるR<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>のうち少なくとも1つは、一般式(III)で表される基である。特に、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>のいずれか一つが一般式(III)の基であって、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>の残りの一つ及び

30

40

※50

\* [R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価炭化水素基または一般式(III)

【0018】

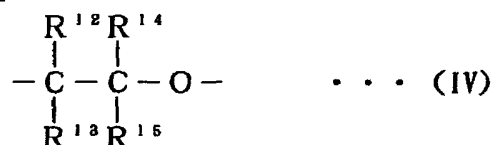
【化5】

※R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>がそれぞれ水素または炭素数1～10の一価炭化水素基であるのが好ましい。

【0021】上記ポリオキシアルキレングリコール誘導体は、前記一般式(II)で表される構成単位を少なくとも1つ含有するものであるが、より詳しくはこの一般式(II)の構成単位からなる単独重合体、一般式(II)に含まれる2つ以上の異なる構成単位からなる共重合体、及び一般式(II)の構成単位と他の構成単位、例えば一般式(IV)

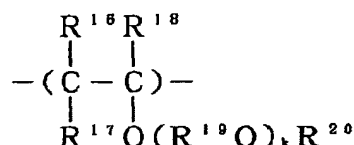
【0022】

【化6】

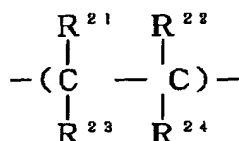


【0023】[R<sup>12</sup>～R<sup>15</sup>はそれぞれ水素又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]で表される構成単位からなる共重合体の三種類に大別することができる。上記単独重合体の好適例は、一般式(II)で表される構成単位Aを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。一方、共重合体の好適例は、一般式(II)で表される二種類の構成単位A、Bをそれぞれ1～200個有するか、あるいは一般式(II)で表される構成単位Aを1～200個と一般式(III)で表される構成単位Cを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。これらの共重合体は、構成単位Aと構成単位B(あるいは構成単位C)との交互共重

合、ランダム共重合、ブロック共重合体あるいは構成単位Aの主鎖に構成単位Bがグラフト結合したグラフト共重合体など様々なものがある。(B)成分である基油として用いられるポリビニルエーテルとしては、例えば一\*



【0025】(式中、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 及び $\text{R}^{18}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよく、 $\text{R}^{19}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $\text{R}^{20}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $k$ はその平均値が0～10の数を示し、 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{20}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ ※



【0027】(式中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよく、また $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。上記一般式(V)における $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 及び $\text{R}^{18}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を示す。なお、これらの $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ としては、特に水素原子が好ましい。

【0028】一方、一般式(V)中の $\text{R}^{19}$ は、炭素数1～10、好ましくは2～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数1～10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1，2-プロピレン基；2-フェニル-1，2-プロピレン基；1，3-プロピレン基；各種ブチレン

\* 一般式(V)

【0024】

【化7】

... (V)

※異なってもよく、また $\text{R}^{19}\text{O}$ が複数ある場合には、複数の $\text{R}^{19}\text{O}$ は同一でも異なってもよい。)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が挙げられる。また、上記一般式(V)で表される構成単位と、一般式(VI)

【0026】

【化8】

... (VI)

基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などがある。これらの中で炭素数2から4の脂肪族基が特に好ましい。

【0029】また、炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基；メトキシエチレン基；メトキシメチルエチレン基；1，1-ビスメトキシメチルエチレン基；1，2-ビスメトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基；(1-メチル-2-メトキシ)メチルエチレン基などを好ましく挙げるができる。なお、一般式(V)における $k$ は $\text{R}^{19}\text{O}$ の繰返し数を示し、その平均値が0～10、好ましくは0～5の範囲の数である。 $\text{R}^{19}\text{O}$ が複数ある場合には、複数の $\text{R}^{19}\text{O}$ は同一でも異なってもよい。

【0030】さらに、一般式(V)における $\text{R}^{20}$ は炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基を示す

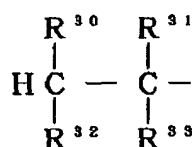
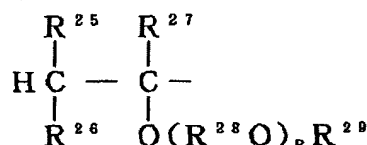
30

40

50

が、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを示す。なお、該 $R^{16} \sim R^{20}$ は構成単位毎に同一であっても異なってもよい。

【0031】上記一般式(V)で表されるポリビニルエーテル系化合物(1)は、その炭素/酸素モル比が4.2～7.0の範囲にあるものが好ましい。このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。上記一般式(VI)において、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいにより同一でも異なってもよい。



【0034】(式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 及び $R^{27}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 及び $R^{27}$ はたがいにより同一でも異なってもよく、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 及び $R^{33}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 及び $R^{33}$ はたがいにより同一でも異なってもよい。 $R^{28}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20※

\* なっていてもよい。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、上記一般式(V)における $R^{20}$ の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。なお、 $R^{21} \sim R^{24}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。

【0032】該一般式(V)で表される構成単位と一般式(VI)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物

(2)は、その炭素/酸素モル比が4.2～7.0の範囲にあるものが好ましく用いられる。このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。さらに本発明においては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)と上記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物も使用することができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物

(1)及び(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式(VII)又は(VIII)

【0033】

【化9】

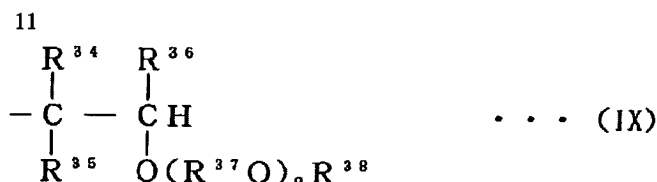
... (VII)

... (VIII)

※の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $R^{29}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $p$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{28}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{28}O$ は同一でも異なってもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)又は(X)

【0035】

【化10】

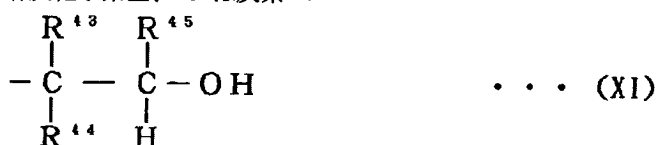


【0036】(式中、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 及び $R^{36}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 及び $R^{36}$ はたがい同一でも異なってもよく、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 及び $R^{42}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 及び $R^{42}$ はたがい同一でも異なってもよい。 $R^{37}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $R^{38}$ は炭素 \*

\*数1～20の炭化水素基、 $q$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{37}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{37}O$ は同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)

【0037】

【化11】



【0038】(式中、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 及び $R^{45}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがい同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するものが好ましい。このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明においては好適である。

(1) その一つの末端が一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)又は(X)で表される構造を有し、一般式(V)における $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ が共に水素原子、 $k$ が0～4の数、 $R^{19}$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^{20}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

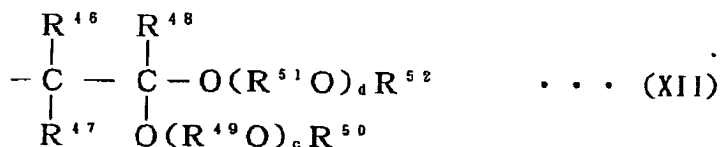
(2) 一般式(V)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)で表される構造を有し、一般式(V)における $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ が共に水素原子、 $k$ が0～4の数、 $R^{19}$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^{20}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

※【0039】(3) その一つの末端が一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)で表される構造を有し、一般式(V)における $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ が共に水素原子、 $k$ が0～4の数、 $R^{19}$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^{20}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式(V)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(X)で表される構造を有し、一般式(V)における $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ が共に水素原子、 $k$ が0～4の数、 $R^{19}$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^{20}$ が炭素数1～20の二価の炭化水素基及び $R^{20}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。また本発明においては、前記一般式(V)で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XII)

【0040】

【化12】

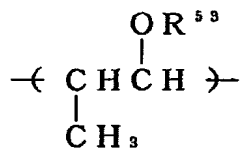
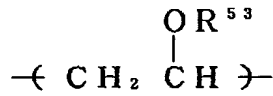


【0041】(式中、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 及び $R^{48}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それら

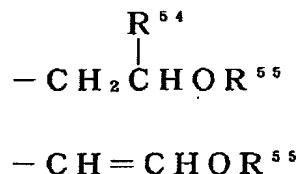
はたがい同一であっても異なってもよく、 $R^{49}$ 及び $R^{51}$ はそれぞれ炭素数2～10の二価の炭化水素基を

13

示し、それらは互いに同一であっても異なっているもよく、 $R^{52}$ 及び $R^{53}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なっているもよく、c及びdはそれぞれその平均値が0～10の数  
を示し、それらは互いに同一であっても異なっているもよく、また複数の $R^{49}O$ がある場合には複数の $R^{49}O$ は  
同一であっても異なっているもよいし、複数の $R^{51}O$ が \*



【0043】(式中、 $R^{53}$ は炭素数1～8の炭化水素基を示す。)で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が300～5,000であって、片末端が一般式 ※



【0045】(式中、 $R^{54}$ は炭素数1～3のアルキル基、 $R^{55}$ は炭素数1～8の炭化水素基を示す。)で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。なお、上記のポリビニルエーテル  
については、特開平6-128578号公報又は特願平5-125649号、特願平5-125650号、特願平5-303736号各明細書のそれぞれに詳細に記載  
されているものをいずれも使用することができる。

【0046】上記(B)成分の基油は、100℃におけるその動粘度が5cSt以上である。この粘度が5cStより小さい場合はシール性が悪く、かつ潤滑性能が低下し好ましくない。このような観点から、この粘度範囲は10cSt以上、特に10～500cStであることが更に好ましい。本発明においては、上記(A)成分のCO<sub>2</sub>冷媒と(B)成分の基油の使用量については、

(A)成分/(B)成分の重量比で99/1～10/90の範囲にあることが好ましい。(A)成分の量が上記範囲より少ない場合は冷凍能力が低下し、また上記範囲より多い場合はシール性が悪くかつ潤滑性能が低下する。このような観点から、上記(A)成分/(B)成分の重量比は、95/5～30/70の範囲にあることが更に好ましい。

【0047】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばトリクレジルホスフェート

14

\* あるいは場合には複数の $R^{51}O$ は同一であっても異なっているもよい。)で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、一般式 (XIII) 又は (XIV)

【0042】

【化13】

... (XIII)

... (XIV)

※ (XV) 又は (XVI)

【0044】

【化14】

... (XV)

... (XVI)

(TCP) などのリン酸エステルやトリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの安定剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコン油やフッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。更に、耐荷重添加剤、塩素補足剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤等を所望に応じて添加することができる。これらの添加剤は通常、本発明の組成物中に0.01～10重量%含有される。本発明の潤滑油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であるが、特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。とりわけ、本発明の潤滑油組成物は、例えば添付図1～3の各々で示されるような油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルに適用する場合にその効果を有効に奏するものである。

【0048】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、潤滑油組成物の性状及び性能は、次の方法に従って求めた。

(1) 溶解性



油100gに50kg/cm<sup>2</sup>の加圧条件下で炭酸ガスを吹き込み、油中における炭酸ガスの溶解量(重量%)を測定した。

(2) シールドチューブ試験

ガラス管に触媒Fe/Cu/Alを入れ、炭酸ガス/油/水=0.5g/4g/0.02gの割合で試料を充填し封管した。175℃で10日間保持した後、油外観、触媒外観、全酸価及びスラッジ有無を評価した。

(3) 吸湿性試験

油10gを湿度85%R. H. (30℃)にて120時間間放置した後の吸湿量(重量%)を求めた。

(4) ファレックス焼付試験

\*

\* ファレックス試験機を用い、ピン/ブロック材料をAISI C1137/SAE 3135とした。ピン/ブロックをセットし、試験容器内に試料の油200gを入れ炭酸ガスを5リットル/hで吹き込んだ後、回転数290rpm、油温50℃で焼付荷重を測定した。

【0049】実施例1~11及び比較例1~4

第1表に示す性状の基油を用いて、その各々について上記の方法で各試験を行い評価を行った。結果を第2表に示す。

【0050】

【表1】

第 1 表

基油		動粘度(cSt) (100℃)
MO	ナフテン系鉱油	22
AB	アロキルベンゼン	3
PAG-A	ポリオキシプロピレングリコールモノチルエーテル	25
PAG-B	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノチルエーテル (PO/EO=7/3)	30
PAG-C	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノチルエーテル (PO/EO=5/5)	4
PAG-D	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノチルエーテル (PO/EO=5/5)	32
PAG-E	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノチルエーテル (PO/EO=5/5)	100
PAG-F	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノチルエーテル (PO/EO=3/7)	35
PAG-G	ポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル (スニール-7MB11、日本油脂社製)	27
PAG-H	ポリメトキシソプロキソプロピレングリコール	25
PVE	ポリビニルエチルエーテル/ポリビニルブチルエーテル 共重合体	20
ES	ポリグリセリン 脂肪酸エステル	20

【0051】

【表2】

第 2 表

	基油	CO <sub>2</sub> 溶解量 (%)	シールドアップ試験結果				吸湿性 (%)	焼付 荷重 lbs
			油 外観	触媒 外観	全酸価	スラ ッジ		
比較例 1	MO	7	良好	良好	0.1>	無	0.1>	600
比較例 2	AB	9	良好	良好	0.1>	無	0.1>	250
実施例 1	PAG-A	31	良好	良好	0.1>	無	1	1000
実施例 2	PAG-B	34	良好	良好	0.1>	無	2	1100
比較例 3	PAG-C	39	良好	良好	0.1>	無	6	400
実施例 3	PAG-D	39	良好	良好	0.1>	無	6	1100
実施例 4	PAG-E	39	良好	良好	0.1>	無	6	1300
実施例 5	PAG-F	41	良好	良好	0.1>	無	15	1200
実施例 6	PAG-G	25	良好	良好	0.1>	無	2	900
実施例 7	PAG-H	35	良好	良好	0.1>	無	3	1000
実施例 8	PVB	38	良好	良好	0.1>	無	0.5	1000
比較例 4	BS	26	褐色	変色	8	有	0.3	—
実施例 9	実施例 3 + TCP (1%)							1600
実施例 10	実施例 7 + トリスノニフエニルフェニル(1%)							1900
実施例 11	実施例 8 + TCP (1%) + トリスノニフエニルフェニル(1%)							2100

## 【0052】

【発明の効果】本発明によれば、冷媒としてのCO<sub>2</sub>雰囲気下で潤滑性能に優れ、シール性の高い冷凍機用潤滑油組成物を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】油分離機及びホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図2】油分離機を有する圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図3】ホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクル\*

\*の一例を示す流れ図である。

【図4】圧縮式冷凍サイクルの流れ図である。

## 【符号の説明】

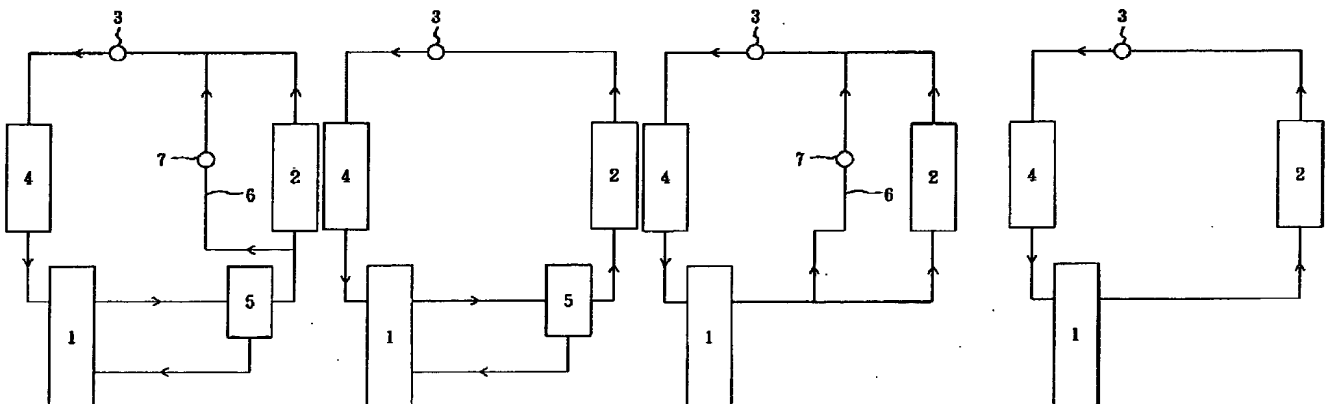
- 1：圧縮機
- 2：凝縮器
- 3：膨張弁
- 4：蒸発器
- 5：油分離器
- 6：ホットガスライン
- 7：ホットガスライン用弁

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C 1 0 N 30:06

40:30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所